LES ACIDES AMINES

$R - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$ Fonction carboxylique

Fonction amine

Associés en chaîne, ils donnent des protéines, constituants importants des cellules vivantes. Cette importance est qualitative (protéines de structures, enzymes) et quantitative (les protéines représentent 50% du poids sec d'une cellule).

I) Classification des acides aminés

A) Acides aminés à chaîne hydrocarbonée

Glycine => R : H –

Alanine => R : CH_3 – ($CH_3 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$: α-alaline ; $H_2N - CH_2 - CH_2 - COOH$ β-alaline)

Valine => R : $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} -$

Leucine => R : $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 -$

Isoleucine => R : $CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} -$

B) Acides aminés à chaîne hydroxydée

Sérine => R : $HO - CH_2 -$

Thréonine => R : $CH_2 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}$

C) Acides aminés à chaîne soufrée

Cystine => R : $SH - CH_2 -$

Cystéine => deux fois la cystine :

$$\begin{array}{l} CH_2 - \overset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{CH}} - COOH \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ CH_2 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH \end{array}$$

Méthionine => R : $CH_3 - S - CH_2 -$

D) Acides aminés carboxyliques

R contient au moins une autre fonction carboxylique.

Acide aspartique => R : $HOOC - CH_2 -$

Acide glutanique => R : $HOOC - CH_2 - CH_2 -$

E) Acides aminés basiques

R contient une ou plusieurs fonctions amines.

Acide glutamine => R : $H_2N - \underset{\displaystyle O}{\underset{||}{C}} - CH_2 - CH_2 -$

Lysine => R : $H_2N - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$

Arginine => R : $H_2N - \underset{O}{\underset{|}{C}} - NH - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$
groupement guanidique

F) Acides aminés aromatiques

Phényl-alanine => R : [benzene ring] $- CH_2 -$

Tyrosine => R : HO – [benzene ring] —

Tryptophane => R : [indole ring, N–H]

G) Acides aminés hétérocycliques

Proline => [pyrrolidine ring, N–H] COOH

Hydroxyproline => HO [pyrrolidine ring, N–H] COOH

II) Propriétés physico-chimiques des acides aminés

A) Caractère amphotère

On va prendre pour exemple l'acide aminé glycine, $H - \underset{NH_2}{\underset{|}{CH}} - COOH$

Diagramme de prédominance pour la fonction – COOH

– COOH	– COOH et – COO$^-$	– COO$^-$

pH axis: pKa – 1 ; pKa : $[-COOH] = [-COO^-]$; pKa + 1

Diagramme de prédominance pour la fonction – NH_2

– NH_3^+	– NH_3^+ et – NH_2	– NH_2

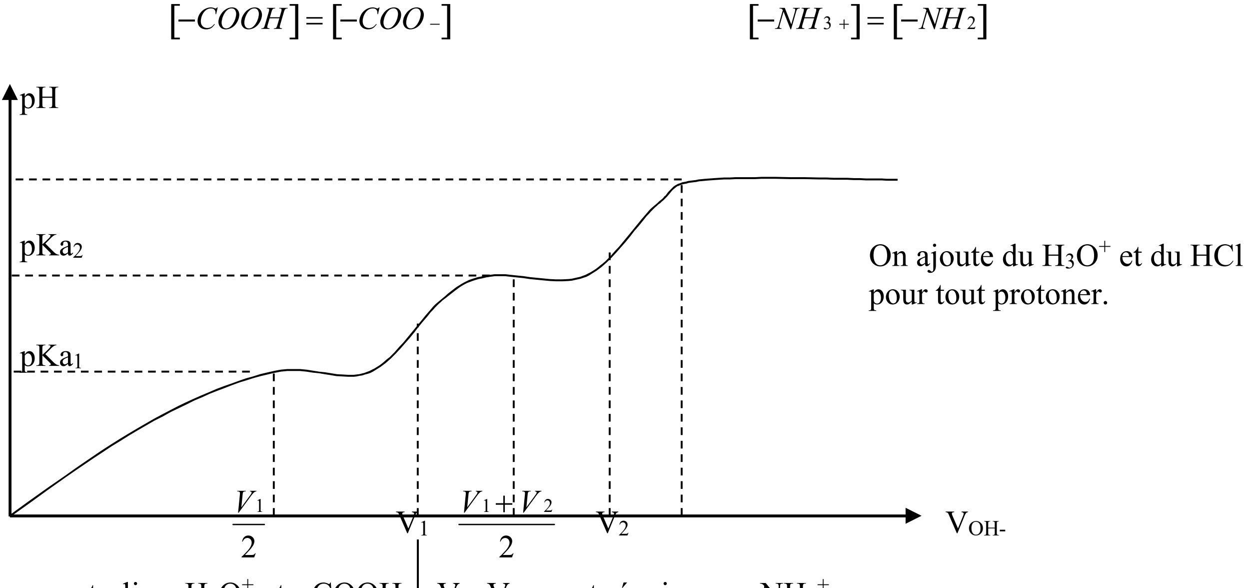
pH axis: pKa – 1 ; $[-NH_3^+] = [-NH_2]$; pKa + 1

Diagramme de prédominance pour l'acide aminé

$H - \underset{NH_2}{CH} - COOH$ $H - \underset{NH_2}{CH} - COOH$

pH < 3	3 – 5	5 – 8	8 – 10	pH > 10
$H - \underset{NH_3^+}{CH} - COOH$	$H - \underset{NH_3^+}{CH} - COOH$ et $H - \underset{NH_3^+}{CH} - COO^-$	$H - \underset{NH_3^+}{CH} - COO^-$	$H - \underset{NH_3^+}{CH} - COO^-$ et $H - \underset{NH_2}{CH} - COO^-$	$H - \underset{NH_2}{CH} - COO^-$

pH axis: pKa_1-1=3 ; pKa_1=4 ; pKa_1+1=5 ; pKa_2-1=8 ; pKa_2=9 ; pKa_2=10 ; pH



V_{OH-} pour neutraliser H_3O^+ et - COOH | $V_2 - V_1$ ayant réagi avec $-NH_3^+$

Cas général :

$$\underset{A^+}{R-\underset{\substack{|\\NH_3^+}}{CH}-COOH} \underset{pKa_1}{\overset{-/+H^+}{\longleftrightarrow}} \underset{A^{+/-}}{R-\underset{\substack{|\\NH_3^+}}{CH}-COO^-} \underset{pKa_2}{\longleftrightarrow} \underset{A^-}{R-\underset{\substack{|\\NH_2}}{CH}-COO^-}$$

Forme zwitterion, q=0

La forme zwitterion apparaît lorsque la réaction atteint le point isoéléctrique à un certain pH : pHi.

$$pHi = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2}$$

Quand la moitié de —COOH est dissociée, $pH_1 = pKa_1$.
Quand la moitié de $-NH_3^+$ est dissociée, $pH_2 = pKa_2$.

Au point isoéléctrique, l'ensemble des charges est nul.

$$[A^+] = [A^-]$$

$$Ka_1 = \frac{[A^{+/-}][H^+]}{[A^+]} \quad \text{et} \quad Ka_2 = \frac{[A^-][H^+]}{[A^{+/-}]}$$

$$[A^+] = \frac{[A^{+/-}][H^+]}{Ka_1} \quad \text{et} \quad [A^-] = \frac{Ka_2[A^{+/-}]}{[H^+]}$$

ainsi : $$\frac{[A^{+/-}][H^+]}{Ka_1} = \frac{Ka_2[A^{+/-}]}{[H^+]}$$

donc : $[H^+]^2 = Ka_1 \times Ka_2$, avec $pH = -\log[H^+] = -\log(\sqrt{Ka_1 \times Ka_2})$

$$pH = -\frac{1}{2}(\log Ka_1 + \log Ka_2)$$

$$pH = -\frac{1}{2}(-pKa_1 - pKa_2)$$

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$$

=> <u>Titration d'un acide aminé dicarboxylique :</u>

COOH | CH_2 A^{+} | $^{+}H_3N$—CH—COOH	pK1 ⟷	COOH | CH_2 A$^{+/-}$ | $^{+}H_3N$—CH—COO^{-}	pK2 ⟷	COO^{-} | CH_2 A$^{+/--}$ | $^{+}H_3N$—CH—COO^{-}	pK3 ⟷	COO^{-} | CH_2 A^{--} | H_2N—CH—COO^{-}

$$pHi = \frac{pK1 + pK2}{2}$$

=> Titration d'un acide aminé basique :

NH_3^{+} | $(CH_2)_4$ A^{++} | $^{+}H_3N$—CH—COOH	pK1 ⟷	NH_3^{+} | $(CH_2)_4$ A$^{++/-}$ | $^{+}H_3N$—CH—COO^{-}	pK2 ⟷	NH_3^{+} | $(CH_2)_4$ A$^{+/-}$ | H_2N—CH—COO^{-}	pK3 ⟷	NH_2 | $(CH_2)_4$ A^{-} | H_2N—CH—COO^{-}

$$pHi = \frac{pKa_2 + pKa_3}{2}$$

Exploitation du caractère amphotère :

⇨ Electrophorèse

Elle est utile pour séparer différents acides aminés. On trempe du papier, sur lequel on a fait un dépôt de plusieurs acides aminés et du mélange a séparer, dans une solution électrolytique dans laquelle on plonge une électrode positive et une électrode négative reliées à un générateur de 110 ou 220 volts. Les acides aminés positifs vont migrer vers l'électrode négative et les acides aminés négatifs vont migrer vers l'électrode positive. Cette distance va dépendre de la tension, de la durée de la manipulation et du pH de la solution électrolytique (donc de la charge des acides aminés). On va ensuite traiter le papier avec un colorant pour pouvoir distinguer les tâches correspondant aux acides aminés ayant migré par rapport à la ligne de dépôt. Les acides aminés neutres (sous forme zwitterion pour le pH de la solution) restent sur la ligne de dépôt.

⇨ Chromatographie échangeuse d'ion

On va démarrer la manipulation à un certain pH, dans une résine chargée négativement, de sorte que les acides aminés à étudier soit tous chargés positivement et retenus par la résine. Ensuite, on augmente progressivement le pH et les acides aminés avec un pHi plus faible se décrochent en se chargeant négativement.

B) Propriétés physiques

1) Point de fusion à 200°C

$^{+}H_3N$—CH—COO^{-} $^{+}H_3N$—CH—COO^{-}
| liaison unique |
R R

Pour baisser la température de fusion, on transforme —CH—COOH en ester
—CH—C—O—R_1
||
R

2) Solubilité

La plupart des acides aminés sont solubles dans l'eau excepté la leucine, tyrosine et cystine, seulement pour des pH extrêmes.

3) Absorption des UV

OH—⬡—R ⟵ -/+ H^+ ⟶ $^-$O—⬡—R

273 nm   293 nm

4) Isomérie optique

Forme D ou L (on trouve principalement des formes L)

C) Propriétés chimiques des acides aminés

1) Réactions dues à la présence de groupement carboxylique

⇨ Formation de sel :

$$R{-}CH(NH_3^+){-}COOH \xrightarrow{Na^+\,OH^-} R{-}CH(NH_2){-}COO^-\ \ Na^+ \longrightarrow R{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$$

⇨ Fonction de formation d'esters :

$$R{-}CH(NH_3^+){-}COOH + HOC_2H_5 \longleftrightarrow R{-}CH(NH_3^+){-}C({=}O){-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

Cette fonction « protège » la fonction amine.

⇨ Formation d'amides :

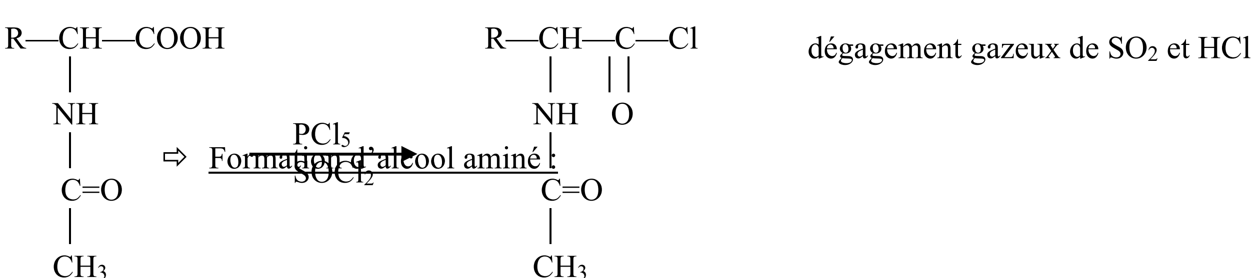
—C(=O)—NH_2 : Amide   R—NH_2 : Amine

$$R{-}CH(NH_3^+){-}COOH \xrightarrow{HOC_2H_5} R{-}CH(NH_3^+){-}C({=}O){-}O{-}C_2H_5 + H_2O \xrightarrow{NH_3} R{-}CH(NH_3^+){-}C({=}O){-}NH_2 + C_2H_5$$

⇨ Formation de chlorure d'acide :

—C(=O)—Cl

$$R{-}COOH + PCl_5 \text{ (Panchlorure de phosphate) ou } SOCl_2 \text{ (chlorure de thyonyle)} \longrightarrow R{-}C({=}O){-}Cl$$



dégagement gazeux de SO_2 et HCl

⇨ Formation d'alcool aminé :

$$R{-}CH(NH_3^+){-}COOH \longrightarrow R{-}CH(NH_3^+){-}C(H){=}O \longrightarrow R{-}CH(NH_3^+){-}CH_2OH$$

Elle se fait en présence de réducteur hydrure ou $4AlH_4$

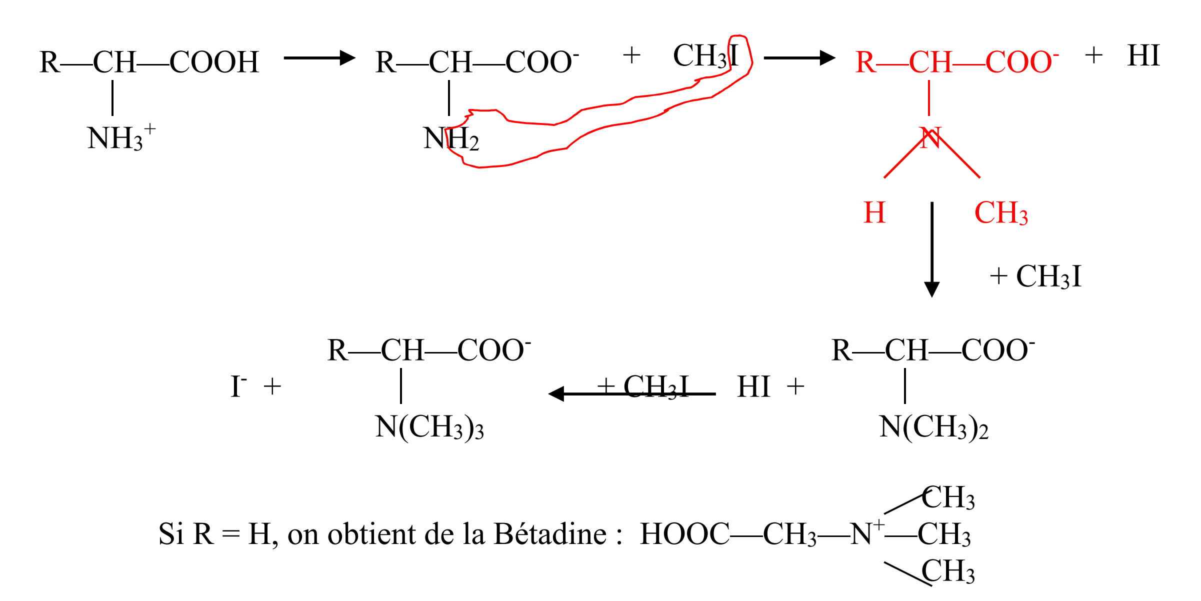
⇨ <u>Décarboxylation :</u>

Par voie chimique ou voie enzymatique.

$$R{-}CH(NH_3^+){-}COOH \xrightarrow[\text{ou décarboxylate (à T°C ambiente)}]{\text{BaO (Baryole)}} R{-}CH(NH_3^+){-}H + CO_2$$

2) Réactions dues à la présence de —NH_2

⇨ <u>Réaction de N-alkylation (chaîne aliphatique) :</u>



Si R = H, on obtient de la Bétadine : $HOOC{-}CH_3{-}N^+(CH_3)_3$

⇨ <u>Réaction de N-arylation :</u>

$$R{-}CH(NH_2){-}COO^- + F{-}C_6H_3(NO_2)_2 \longrightarrow R{-}CH(COO^-){-}NH{-}C_6H_3(NO_2)_2$$

Dinitro fluorobenzène

Dinitrophénylamino acide
(peut remplacer H_2N en début de chaîne)

$$R{-}CH(NH_2){-}COOH + C_6H_5{-}N{=}C{=}S \longrightarrow C_6H_5{-}N{-}C({=}S){-}NH{-}CH(R){-}COOH$$

Phényl-isothiocyanate

$$\xrightarrow{T°C} C_6H_5{-}N{-}C{=}S$$

O=C NH
CH
R

Réaction d'Edman

⇨ Réaction de N-acylation :

R—CH—COO⁻ (NH₂) + CH₃—C(=O)—Cl ou (CH₃—C=O)₂O → R—CH—COO⁻ (NH—C(=O)—CH₃) + HCl

$R—CH—COO^-$ | NH_2 + $CH_3—C—Cl$ ‖ O

ou

$CH_3—C=O$
O
$CH_3—C=O$

$R—CH—COO^-$ | NH | C=O | CH_3 + HCl

Acétylaminoacide

⇨ Réaction avec les aldéhydes :

$R—CH—COO^-$ | NH_2 + HCHO → $R—CH—COO^-$ | N(H)(CH_2OH) + H_3O^+ + HCHO → $R—CH—COO^-$ | N(CH_2OH)(CH_2OH)

⇨ Réaction avec les benzènes-aldéhyde :

